

Docket No.: 50388-034

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of : Customer Number: 20277
:
Keizo HARADA, et al. : Confirmation Number:
:
Serial No.: : Group Art Unit:
:
Filed: March 11, 2004 : Examiner:
:
For: POROUS MEMBER, METHOD OF MANUFACTURING THE SAME AND
ELECTROCHEMICAL DEVICE USING THE SAME

**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. 2003-65138, filed March 11, 2003

A Certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY



Arthur J. Steiner
Registration No. 26,106

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 AJS:prg
Facsimile: (202) 756-8087
Date: March 11, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

50388-034
Harada et al.
March 11, 2004
McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 1 1 日

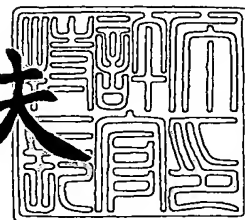
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 6 5 1 3 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 6 5 1 3 8]

出 願 人
Applicant(s): 住友電気工業株式会社
トヨタ自動車株式会社

2 0 0 4 年 1 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 1 1 6 9 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 103I0021

【提出日】 平成15年 3月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/02
H01M 4/86

【発明の名称】 多孔質部材とその製造方法及びそれを用いた電気化学装置

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

【氏名】 原田 敬三

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 佐野 誠治

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 梶原 隆

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 白石 隆義

【特許出願人】

【識別番号】 000002130

【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代表者】 岡山 紀男

【特許出願人】

【識別番号】 000003207
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社
【代表者】 齋藤 明彦

【代理人】

【識別番号】 100074206
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区日本橋 1 丁目 1 8 番 1 2 号 鎌田特
許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 鎌田 文二
【電話番号】 06-6631-0021

【選任した代理人】

【識別番号】 100084858
【弁理士】
【氏名又は名称】 東尾 正博

【選任した代理人】

【識別番号】 100087538
【弁理士】
【氏名又は名称】 鳥居 和久

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009025
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9715601

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質部材とその製造方法及びそれを用いた電気化学装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均孔径が $50\ \mu\text{m}$ ～ 1mm で気孔率が 80% 以上である 3 次元網目構造を有する金属多孔体と金属基体が固層拡散処理により接合された一体構造をなしている多孔質部材。

【請求項 2】 金属多孔体及び／又は金属基体が、Fe-Cr 又は Ni-Cr 合金に Ni、Mo、Cu、B、Al、Si、Ti、C の中から選択された少なくとも 1 種の元素を含ませた材料で形成されることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質部材。

【請求項 3】 金属多孔体と金属基体の接合面の電気抵抗が、 $4.5\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の多孔質部材。

【請求項 4】 金属多孔体の骨格部と金属基体の接合界面の酸素濃度が 10 wt% 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の多孔質部材。

【請求項 5】 金属多孔体と金属基体を積層して加圧した状態で還元性雰囲気下において 900°C 以上、 1300°C 以下の温度で熱処理を行い、界面での固層拡散により金属多孔体と金属基体を接合することを特徴とする多孔質部材の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の多孔質部材を高分子電解質膜及び触媒電極層の両面部にガス拡散電極とセパレータ部材として配置することを特徴とする電気化学装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

この発明は、電極基板等に適用される多孔質部材とその製造方法及び多孔質部材を用いて構成される固体高分子型燃料電池などの電気化学装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

固体高分子型燃料電池のガス拡散電極に一部を撥水处理した発泡金属を適用し

、電極のガス拡散性と導電性を向上させて燃料電池の発電性能を向上させる技術が下記特許文献 1 に示されている。

【0 0 0 3】

また、固体高分子型燃料電池の集電極（ガス拡散層を兼用）に金属ワイヤーの網状構造をもつ金属多孔体を適用し、この金属多孔体の金属ワイヤー末端部分の二極板等に対する高い局在化圧を利用して接触抵抗を低減する技術が下記特許文献 2 に示されている。

【0 0 0 4】

さらに、固体高分子型燃料電池のガス拡散電極に金属メッシュのスクリーンを適用して集電性能とガス拡散性を向上させ、併せて燃料電池の小型軽量化を実現する技術が下記特許文献 3 に示されている。

【0 0 0 5】

【特許文献 1】

特許第 3 2 1 1 3 7 8 号（請求項 1）

【特許文献 2】

特許第 2 9 5 3 5 5 5 号（頁 9 ～ 1 2）

【特許文献 3】

USP 5, 7 9 8, 1 8 7（頁 4 ～ 6）

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

上記特許文献 1 の燃料電池は、ガス拡散電極に適用した発泡金属の耐蝕性に問題がある。

【0 0 0 7】

固体高分子型燃料電池の電極部材は、強酸性雰囲気に晒されるため、ニッケル、銅、アルミニウムなどの金属では腐食が生じ易く、溶出した金属成分が触媒の活性を低下させるなどの悪影響を及ぼすため、発電性能の劣化を招く。また、その対策として化学的に安定した白金や金などの貴金属を被覆して発泡金属の耐蝕性を高める方法を採用すると高コストになる。従って、長期性能の確保と低コスト化を両立させるのが難しい。

【0008】

また、特許文献2及び3に示される燃料電池は、金属多孔体や金属メッシュスクリーン材料として耐蝕性のある金属、例えば、耐蝕性に優れるステンレス鋼を用いると、表面に生じたクロム酸化物からなる強固な不動態皮膜によって部材間（たとえば、ガス拡散電極とセパレータ間）の接触抵抗が高くなり、発電性能が高まらない。

【0009】

セパレータにも同じステンレス鋼を用いると接触抵抗はさらに増大し、発電性能はさらに低下する。

【0010】

なお、電極やセパレータの表面に白金、金などの貴金属を被覆すれば耐蝕性の確保と接触抵抗低減を両立させることができるが、この方法は材料コストが高まるため汎用工業品には不向きである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するため、この発明においては、平均孔径が $50\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ で気孔率が80%以上である3次元網目構造を有する金属多孔体と金属基体が固層拡散処理により接合された一体構造をなしている多孔質部材を提供する。

【0012】

この多孔質部材の金属多孔体及び／又は金属基体は、Fe-Cr又はNi-Cr合金にNi、Mo、Cu、B、Al、Si、Ti、Cの中から選択された少なくとも1種の元素を含ませた材料で形成されているのが好ましい。

【0013】

また、この多孔質部材は、金属多孔体と金属基体の接合面の電気抵抗が、 $4.5\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であるものや、金属多孔体の骨格部と金属基体の接合界面の酸素濃度が10wt%以下であるものが好ましい。

【0014】

この多孔質部材は、金属多孔体と金属基体を積層して加圧した状態で還元性雰囲気下において 900°C 以上、 1300°C 以下の温度で熱処理を行い、界面での

固層拡散により金属多孔体と金属基体を接合する方法で製造する。

【0015】

この発明においては、かかる多孔質部材を高分子電解質膜及び触媒電極層の両面部にガス拡散電極とセパレータ部材として配置した固体高分子型燃料電池などの電気化学装置も併せて提供する。

【0016】

【作用】

この発明の多孔質部材は、金属多孔体と金属箔などで形成される金属基体が一体化しているため、両者の接合部の接触抵抗が大幅に低減し、燃料電池のセパレータ兼用ガス拡散電極として使用すると発電性能の向上が可能になる。

【0017】

また、ガス拡散電極となす金属多孔体とセパレータとなす金属基体が一体化しているので、装置の組み立て性の向上効果ももたらす。

【0018】

なお、金属多孔体や金属基体を、Fe-Cr又はNi-Cr合金にNi、Mo、Cu、B、Al、Si、Ti、Cの中から選択された少なくとも1種の元素を含ませた材料で形成すると、要求特性に応じた合金設計が可能になり、使用環境に応じて、導電性、強度、耐熱性、耐蝕性等の要求特性を満たす多孔質部材を提供することが可能になる。

【0019】

また、電極板として使用する場合には、金属多孔体と金属基体の接合面の電気抵抗は低いほど望ましく、金属多孔体と金属基体を固層拡散により接合したこの発明の多孔質部材によれば、電気抵抗 $4.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下を実現できる。

【0020】

金属多孔体の骨格部と金属基体の接合界面の酸素濃度が10wt%以下であるものが好ましいとしたのは、以下の理由による。即ち、固層拡散による接合では金属多孔体および金属基体の表面に生じている酸化皮膜中の酸素が母材内に拡散するため界面での酸素濃度は低下する。従って、界面の酸素濃度は、固層拡散の程度判断の指標となる。その酸素濃度が10wt%以下であれば、固層拡散によ

る接合が良好になされており、接合面の電気抵抗が非常に小さくなる。

【0021】

この発明の多孔質部材は、先に述べた方法で安価に製造することができ、この多孔質部材を採用する電気化学装置のコスト低減も図れる。また、金属多孔体と金属基体の接触抵抗が低いため、金属多孔体を燃料電池のガス流路兼拡散電極、金属基体をセパレータとして使用したときの電圧ロスが小さく燃料電池の発電性能も向上する。

【0022】

【発明の実施の形態】

図1に、この発明の多孔質部材1の概要を示す。図の2は3次元網目構造を有する金属多孔体、3は金属基体である。

【0023】

金属多孔体2は、Fe-Cr又はNi-Cr合金にNi、Mo、Cu、B、Al、Si、Ti、Cの中から選択された少なくとも1種の元素を含ませた材料で形成されている。また、この金属多孔体2は、平均孔径が $50\mu\text{m}$ ～1mmで気孔率が80%以上となっている。

【0024】

一方、金属基体3は、金属多孔体2と同様、Fe-Cr又はNi-Cr合金にNi、Mo、Cu、B、Al、Si、Ti、Cの中から選択された少なくとも1種の元素を含ませた材料やFe-Cr-Ni合金にMoを添加した組成のステンレス鋼などで形成された金属箔が用いられている。

【0025】

この金属多孔体2と金属基体3は、両者を積層して適度の圧力で加圧し、この状態で還元雰囲気下に置いて900℃以上、1300℃以下の温度で所要時間熱処理し、固層拡散を生じさせて接合一体化されている。

【0026】

図2に両者の接合部を模式化して示す。このように、金属多孔体2の骨格部4が局所的に金属基体3に接触し、その接触部が固層拡散によりくっついて接合部の接触抵抗が小さくなっている。

【0027】

なお、出願人のうちの1名は、表面の気孔率を中心部の気孔率よりも小さくした3次元網目構造の金属多孔体を特願2002-82484で提案しており、その金属多孔体を採用すると、金属基体3との接触面積を増加させて接触抵抗をさらに小さくすることができる。

【0028】

図3は、この発明の多孔質部材1を採用した電気化学装置の要部の概要を示している。図中5は高分子電解質膜であり、この高分子電解質膜5の左右に触媒電極6とこの発明の多孔質部材1を向かい合わせにして配置し、多孔質部材の金属多孔体2をガス流路兼拡散電極として、また、金属基体3をセパレータとして各々機能させる。図では1セルの電気化学装置であるが、金属基体3の両面に金属多孔体を接合した部材を用いることで、直列積層された複数セルの電気化学装置を得ることもできる。

【0029】

以下に、より詳細な実施例を挙げる。

—実施例—

表1に示す組成の金属多孔体と金属箔を組合わせ、これを積層して圧力 25 g/cm^2 で加圧し、この加圧状態を保って真空中で 1200°C 、30分の熱処理を行い、金属多孔体と金属箔が固層拡散により一体化した多孔質部材No. 1～No. 10を作製した。

【0030】

この製造工程における積層材の加圧圧力は、 $0.1\text{ g/cm}^2 \sim 1\text{ kg/cm}^2$ の範囲に規定するのがよい。 0.1 g/cm^2 以下では接合が不十分になり、一方 1 kg/cm^2 以上では金属多孔体が熱処理時に圧縮されて潰れる可能性がある。

【0031】

【表 1】

No	金属多孔体				金属箔	
	材質	厚み	平均孔径	気孔率	材質	厚み
1	Ni-30Cr	1.0mm	500 μ m	90%	Fe-18Cr-12Ni-2.5Mo	0.1
2	Fe-18Cr-2.5Mo-0.5C	1.0mm	500 μ m	92%	Fe-18Cr-12Ni-2.5Mo	0.2
3	Fe-28Cr-4Mo-2Ni-0.5C	1.0mm	500 μ m	95%	Fe-18Cr-12Ni-2.5Mo	0.2
4	Fe-28Cr-4Mo-2Ni-0.5C	0.5mm	100 μ m	82%	Fe-18Cr-12Ni-2.5Mo	0.2
5	Fe-28Cr-4Mo-2Ni-0.5C	0.5mm	300 μ m	94%	Fe-18Cr-12Ni-2.5Mo	0.5
6	Fe-28Cr-4Mo-2Ni-0.5C	0.5mm	800 μ m	98%	Fe-18Cr-12Ni-2.5Mo	0.5
7	Fe-25Cr-4Mo-0.5Cu	1.0mm	500 μ m	88%	Fe-25Cr-12Ni-2.5Mo	0.5
8	Fe-20Cr-4Mo-1.5Al	1.0mm	500 μ m	96%	Fe-25Cr-8Ni-3.5Mo	0.3
9	Fe-25Cr-1.5Ti	1.0mm	100 μ m	96%	Fe-25Cr-8Ni-3.5Mo	0.3
10	Fe-28Cr-4Mo-1.5B-0.3C	1.0mm	800 μ m	96%	Fe-25Cr-8Ni-3.5Mo	0.3

【0032】

この表 1 の多孔質部材 No. 1 ~ No. 10 に用いた金属多孔体を、温度 25℃ の 1 規定の硫酸液に浸漬し、24 時間経過後の重量減少率と圧縮強度を測定した。その結果を表 2 に示す。

【0033】

【表 2】

	材質	重量減少率 (%)	圧縮強度 (MPa)
1	Ni-30Cr	6.3	4.2
2	Fe-18Cr-2.5Mo-0.5C	17.3	2.1
3	Fe-28Cr-4Mo-2Ni-0.5C	0.02	1.8
4	Fe-28Cr-4Mo-2Ni-0.5C	0.02	3.1
5	Fe-28Cr-4Mo-2Ni-0.5C	0.02	1.9
6	Fe-28Cr-4Mo-2Ni-0.5C	0.02	0.8
7	Fe-25Cr-4Mo-0.5Cu	0.03	2.3
8	Fe-20Cr-4Mo-1.5Al	2.1	1.2
9	Fe-25Cr-1.5Ti	3.8	1.2
10	Fe-28Cr-4Mo-1.5B-0.3C	0.02	1.3

【0034】

腐食による重量減少率が大きいと金属多孔体の強度が大幅に低下し、電極に限らず各種部材の材料として不向きなものになるので、腐食による重量減少率は 20 wt % 以下であるのが好ましい。また、圧縮強度は複数部材の積層により加圧された状態でも多孔構造を維持して要求機能を満たすために 1 MPa 以上あるのが好ましい。表 2 の金属多孔体は、重量減少率については全てが好ましいとした要求を満たしており、また、圧縮強度は、厚みが小さくて気孔率の大きい No. 6 の金属多孔体が 1 MPa を少し下回っているが、他のものは全て 1 MPa 以上の

強度が確保されている。

【0035】

さらに、表1の多孔質部材No. 1～No. 8について、金属多孔体と金属箔の接合面の接触抵抗を測定した、その結果を表3に示す。また、比較例として、表1の多孔質部材No. 3に用いた金属多孔体と金属箔を固層拡散による接合を行わずに単に重ね、そのときの接触抵抗を測定した結果も表3に併せて示す。なお、接触抵抗は、試料を0.5MPaの加圧下において測定した。

【0036】

【表3】

多孔質 部材 No	接触抵抗 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	接合面の酸素濃度 wt%
1	2.9	0.7
2	2.1	0.6
3	1.8	0.5
4	1.1	0.5
5	2.2	0.6
6	3.3	0.5
7	1.3	0.6
8	2.1	0.3
比較例	75.3	32

【0037】

次に、高分子電解質膜としてナフイオン（デュポン社製商品名、膜厚100 μm ）を用い、その高分子電解質膜の両側に図3に示すように白金触媒を担持した触媒電極を配置し、さらにその外側に表3の多孔質部材をガス拡散電極およびセパレータとして配置してセルを構成し、これを用いて固体高分子型燃料電池を作製した。

【0038】

そして、この燃料電池の性能評価として、電池内に燃料ガスを導入した時の初期セルの電圧と100時間経過後のセル電圧を測定した。その結果を表4に示す。

【0039】

【表 4】

使用した多孔質部材 No	初期セル電圧 (V)	100Hr 後セル電圧
1	0.74	0.68
2	0.74	0.61
3	0.74	0.74
4	0.75	0.75
5	0.75	0.75
6	0.72	0.67
7	0.75	0.75
8	0.74	0.74
比較例	0.59	0.53

【0040】

【発明の効果】

上記の実施例からも分かるように、この発明の多孔質部材は、金属多孔体と金属基体が一体化されて両者間の接触抵抗が大幅に小さくなっており、これを固体高分子型燃料電池のガス拡散電極兼セパレータとして用いると、電圧ロスが小さくなり、燃料電池の発電性能が向上する。また、発電性能の経時劣化が抑制され、電池の長期性能も向上する。

【0041】

さらに、高価な貴金属による被覆処理を行わずに長期性能を向上させ得るのでコスト増も抑えられ、安価な燃料電池などを提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明の多孔質部材の概要を示す断面図

【図 2】

金属多孔体と金属基体の接合部を示す模式図

【図 3】

この発明の多孔質部材をガス拡散電極兼セパレータとして採用した電気化学装置の模式図

【符号の説明】

- 1 多孔質部材
- 2 金属多孔体

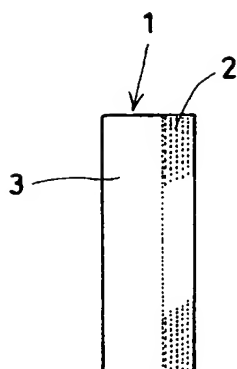


- 3 金属基体
- 4 骨格部
- 5 高分子電解質膜
- 6 触媒電極

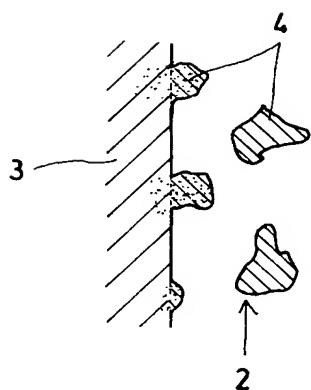
【書類名】

図面

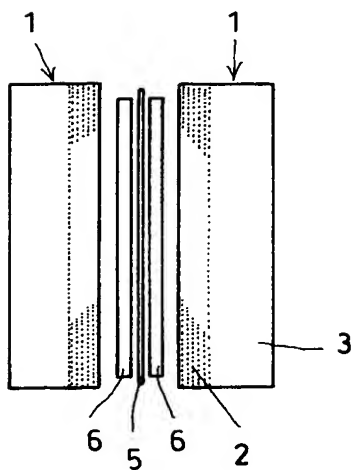
【図 1】



【図 2】



【図 3】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固体高分子型燃料電池のガス拡散電極兼セパレータとして使用でき、安価で長期信頼性に優れ、さらに、電極として用いた場合の電圧ロスが少なく、燃料電池の発電性能向上、発電性能の長期安定化を可能ならしめる多孔質部材を提供する。

【解決手段】 平均孔径が $50\ \mu\text{m}$ ～ $1\ \text{mm}$ で気孔率が 80 % 以上である 3 次元網目構造を有する金属多孔体 2 と、金属箔などの金属基体 3 とを固層拡散処理により接合し、一体構造をなしている多孔質部材 1 とした。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 6 5 1 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 3 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友電気工業株式会社

特願 2003-065138

出願人履歴情報

識別番号

[000003207]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所

氏名

1990年 8月27日

新規登録

愛知県豊田市トヨタ町1番地

トヨタ自動車株式会社